

液态金属 Ag₆Cu₄ 凝固过程中非晶转变的分子动力学模拟^①

郑采星, 刘让苏, 彭 平
(湖南大学 应用物理系, 长沙 410082)

摘 要: 用 quantum Sutton-Chen 多体势对液态金属 Ag₆Cu₄ 凝固过程进行了分子动力学模拟研究。在冷却速率为 $2 \times 10^{12} \sim 2 \times 10^{14}$ K/s 范围内, Ag₆Cu₄ 总是形成非晶态结构, 在非晶态合金的形成和稳定性中起关键作用的是原子的二十面体结构。采用键对及原子多面体类型指数法对凝固过程中微观结构组态变化的分析, 有助于对液态金属的凝固过程、非晶态结构特征的深入理解。

关键词: 凝固过程; 非晶态微观结构模型; 分子动力学; 计算机模拟

中图分类号: O 522.2

文献标识码: A

众所周知, 金属材料的宏观性能主要是由其凝固过程中所形成的微观结构组态所决定的。因而对液态金属的凝固过程进行跟踪研究, 弄清其微观结构组态的形成与转变特性, 将具有重要的理论和实践意义。但在目前的实验条件下, 要实现跟踪研究是难以完成的。然而, 用计算机模拟却可以提供实验上尚无法获得或很难获得的重要信息。

AgCu 合金中原子半径之比为 1.13, 根据非晶态形成的尺寸效应^[1], 凝固过程中 AgCu 容易形成非晶态结构。我们在对液态金属 Al 经过快速凝固形成非晶态的分子动力学研究中, 采用 Honeycutt-Andersen(HA) 键型指数法^[2]和原子多面体类型指数法^[3-9]。在本研究中, 将这些指数法应用于二元合金系统, 同样有效地分析了模拟系统中原子短程分布的几何特点, 清楚地描绘了液态向非晶态转变过程中几何结构演变的特征。

1 模拟条件与方法

模拟计算条件为: 将 500 个原子置于一立方体盒中, 按周期性边界条件运行。系统的总能量按照 quantum Sutton-Chen 多体势^[10, 11]有

$$U_{\text{tot}} = \sum_i U_i = \sum_i \left[\frac{1}{2} \sum_{j \neq i} D_{ij} V(r_{ij}) - c_i D_{ii} \rho_i^{1/2} \right] \quad (1)$$

式中 r_{ij} 是两原子 i 与 j 之间的距离; $V(r_{ij})$ 是原

子 i 与 j 之间的双体排斥势

$$V(r_{ij}) = \left[\frac{\alpha_{ij}}{r_{ij}} \right]^n \quad (2)$$

ρ_i 是与 i 原子相关的局域能量密度, 表示为

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \varphi(r_{ij}) = \sum_{j \neq i} \left[\frac{\alpha_{ij}}{r_{ij}} \right]^m \quad (3)$$

表 1 列出模拟研究所用的参数。

表 1 Quantum Sutton-Chen 势模拟参数

Table 1 Simulating potential parameters

Atom	D/meV	c	m	n	$a/\text{\AA}$
Ag	4.007 2	94.948	6	11	4.069 1
Cu	5.792 1	84.843	5	10	3.603 0

运行的时间步长为 10^{-15} s。模拟计算从 1 800 K 开始, 首先让系统等温运行 200 000 步以上使之处于平衡态, 然后让系统分别按 2×10^{12} 、 6×10^{13} 、 2×10^{14} K/s 的速率冷却至 300 K, 其中每 100 K 让系统等温运行 10 000 步, 以测量该系统的结构组态, 即每个原子的空间坐标, 再用 HA 键型指数法和原子多面体类型指数法来进行结构对比分析。

2 模拟计算结果与分析

研究模型为 Ag(60%) Cu(40%) 组成的二元合金系统。

2.1 CuAg 计算结果分析

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50271026)

收稿日期: 2002-11-26; 修订日期: 2003-06-05

作者简介: 郑采星(1956-), 男, 副教授, 博士。

通讯联系人: 刘让苏, 教授; 电话: 0731-8822817; E-mail: rslu@hnu.net.cn

表 2, 3, 4 分别给出了 Ag_6Cu_4 从 1 800 K 按照 2×10^{12} 、 6×10^{13} 、 2×10^{14} K/s 的速率冷却至 300 K 时, 不同类型成键数与温度的关系(所列数据不包括 1% 以下其它键型)。

可以看出: 在 3 种不同的冷却速率下, 与棱面体结构相关的 1311、1321 和 BCC 晶体中大量存在的 1661、1441 键型成键数均呈减少趋势; 分别与 FCC 和 HCP 型晶体有关的键型 1421、1422 键型成键数稍有增加, 但相对数目不大; 最明显的是液态中大量存在的占 70% 以上的 1431、1541、1551 键

型继续保留在凝固后的固体中, 体现了微观结构的“冻结”。因此, 在 3 种不同的冷却速率下, Ag_6Cu_4 凝固后得到的都是非晶态。

特定的键型种类和数目能组成各种不同构型的原子多面体结构。例如 12 个 1551 键对可构成包含 13 个原子的二十面体, 按照原子多面体类型指数法用(12 0 12 0)表示; 同时, 系统中还存在由不同数量的 1441、1551 和 1661 键型混合组成的各种封闭的原子多面体结构, 采用多面体类型指数法, 可分别表示为(13 1 10 2)、(14 2 8 4)、(12 2 8 2)、(13 3 6

表 2 Ag_6Cu_4 成键数与温度的关系(2×10^{12} K/s)

Table 2 Relation of number of various bond types with temperature in Ag_6Cu_4 (2×10^{12} K/s)

T/K	Relative number of bond type/ %								
	1311	1321	1421	1422	1431	1441	1541	1551	1661
1 800	2.3	2.2	2.6	5.4	18.5	5.3	17.8	31.8	8.0
1 700	2.0	1.8	3.7	5.9	18.3	5.2	18.1	31.0	7.8
1 600	1.3	1.4	2.4	5.0	17.5	5.7	19.4	34.4	8.1
1 500	1.3	1.5	2.2	4.7	15.0	6.1	17.1	35.1	6.1
1 400	1.2	1.0	2.1	4.0	14.9	5.9	17.1	38.8	9.9
1 300	2.1	1.3	3.8	7.6	20.0	5.3	20.7	30.0	5.7
1 200	1.7	1.2	3.8	7.9	20.1	3.6	20.7	30.5	5.4
1 100	2.0	1.5	3.5	6.0	18.4	4.6	18.4	32.7	7.5
1 000	1.2	1.1	3.3	5.5	18.0	4.5	19.7	34.5	7.4
900	2.1	1.0	4.2	9.9	19.5	3.2	18.6	31.1	5.2
800	1.5	0.9	2.4	4.9	16.5	5.7	18.6	36.4	8.6
700	2.5	1.4	5.1	8.6	20.8	3.2	19.8	29.1	4.7
600	2.5	1.2	5.3	11.1	21.2	2.0	19.1	27.6	3.7
500	1.9	1.1	3.5	6.6	19.9	4.2	20.6	30.8	6.2
400	1.9	0.7	3.6	7.5	19.7	3.8	19.8	32.4	6.0
300	1.8	1.0	3.7	7.9	19.3	3.5	20.0	32.2	5.7

表 3 Ag_6Cu_4 成键数与温度的关系(6×10^{13} K/s)

Table 3 Relation of number of various bond types with temperature in Ag_6Cu_4 (6×10^{13} K/s)

T/K	Relative number of bond type/ %								
	1311	1321	1421	1422	1431	1441	1541	1551	1661
1 800	2.3	2.2	2.6	5.4	18.5	5.3	17.8	31.8	8.0
1 700	2.9	2.1	3.7	7.6	19.4	4.5	19.3	27.5	5.9
1 600	1.1	1.2	2.4	5.0	18.4	7.1	19.5	29.6	9.9
1 500	4.3	2.5	6.2	11.9	22.4	2.5	19.2	20.1	3.2
1 400	2.6	1.7	4.4	8.7	20.4	3.7	20.1	26.8	5.5
1 300	2.9	1.4	4.7	10.8	21.2	3.1	19.8	26.2	4.0
1 200	2.0	1.1	5.0	9.1	19.3	4.1	20.0	28.2	5.8
1 100	1.0	0.9	3.9	7.1	18.0	4.6	21.2	30.9	7.4
1 000	2.7	1.8	3.3	6.5	20.2	4.0	19.3	25.3	4.1
900	2.4	1.2	4.8	9.6	19.0	3.6	21.1	27.9	5.1
800	1.6	1.3	5.2	9.7	19.7	2.9	20.6	29.1	4.6
700	2.2	0.9	5.4	12.1	19.3	2.6	20.2	27.9	4.0
600	1.6	1.4	4.9	9.7	19.9	3.1	20.3	29.0	4.8
500	1.0	1.1	4.6	9.2	17.6	3.7	20.6	31.5	5.9
400	2.4	1.5	3.6	4.8	19.7	3.8	19.7	28.3	5.3
300	0.8	0.9	4.0	7.6	16.6	4.6	19.9	33.4	7.6

4) (14 0 12 2)、(15 0 12 3)、(16 0 12 4) 等。Ag₆Cu₄ 从 1 800 K 按照不同的速率冷却至 300 K 时, 不同类型原子多面体数与温度的关系分别由表 5、6、7 列出。

Ag₆Cu₄ 系统在高温下能形成大量的原子多面体结构, 且不易于解体, 随着凝固过程的进行, 它继续保留在凝固后的固体中。其中起关键作用的是用(12 0 12 0)表示的二十面体结构。表 8 和 9 是对

表 4 Ag₆Cu₄ 成键数与温度的关系(2 × 10¹⁴ K/s)

Table 4 Relation of number of various bond types with temperature in Ag₆Cu₄(2 × 10¹⁴ K/s)

T/K	Relative number of bond type/ %								
	1311	1321	1421	1422	1431	1441	1541	1551	1661
1 800	2.3	2.2	2.6	5.4	18.5	5.3	17.8	31.8	8.0
1 700	1.6	1.3	2.2	3.9	16.8	6.7	18.0	32.9	9.9
1 600	1.9	1.7	3.9	7.3	19.7	5.2	18.9	28.0	7.1
1 500	2.7	1.5	4.0	8.5	19.6	4.5	19.6	27.0	6.0
1 400	2.2	1.7	4.1	7.8	20.2	4.4	20.7	28.2	6.2
1 300	3.4	1.8	4.2	11.0	20.9	3.1	19.1	26.5	4.8
1 200	2.4	1.7	4.0	7.9	20.8	3.9	20.6	26.8	5.4
1 100	0.9	0.8	2.2	4.4	16.4	6.0	19.6	34.6	8.7
1 000	1.0	0.8	2.2	4.9	15.1	5.6	18.5	36.4	8.9
900	1.5	1.0	3.2	7.7	16.3	4.4	18.9	33.1	7.2
800	1.9	1.5	3.7	8.2	18.0	5.0	19.7	29.6	7.0
700	2.2	1.7	1.4	7.5	18.4	4.5	20.9	30.3	6.7
600	0.8	1.0	3.5	7.7	15.3	5.5	18.2	33.3	5.5
500	1.7	1.0	4.9	9.3	19.0	4.3	20.1	28.6	6.6
400	1.2	0.8	2.9	5.7	17.1	6.3	20.2	30.8	9.3
300	1.1	0.7	3.3	6.3	18.3	4.9	22.2	31.0	7.4

表 5 Ag₆Cu₄ 原子多面体数与温度的关系(2 × 10¹² K/s)

Table 5 Relation of number of various cluster polyhedron types with temperature in Ag₆Cu₄(2 × 10¹² K/s)

Polyhedral type	Number of corresponding atomic polyhedra															
	1 800 K	1 700 K	1 600 K	1 500 K	1 400 K	1 300 K	1 200 K	1 100 K	1 000 K	900 K	800 K	700 K	600 K	500 K	400 K	300 K
(12 0 12 0)	17	9	19	24	24	14	15	16	18	13	23	10	16	13	17	15
(12 2 8 2)	1	1	1	6	6	2	6	2	3	4	4	5	1	0	0	3
(13 1 10 2)	3	6	6	8	11	2	1	9	3	3	6	2	1	2	4	5
(13 3 6 4)	2	6	1	4	1	1	0	2	2	4	3	1	2	2	2	2
(14 2 8 4)	5	2	1	4	5	2	1	3	2	0	6	1	0	1	1	1
(14 0 12 2)	0	1	1	1	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
(15 0 12 3)	1	2	0	0	1	0	0	1	3	2	2	1	1	0	2	2
(16 0 12 4)	1	0	0	0	0	0	2	1	1	0	0	1	0	0	1	0

表 6 Ag₆Cu₄ 原子多面体数与温度的关系(6 × 10¹³ K/s)

Table 6 Relation of number of various cluster polyhedron types with temperature in Ag₆Cu₄(6 × 10¹³ K/s)

Polyhedral type	Number of corresponding atomic polyhedra															
	1 800 K	1 700 K	1 600 K	1 500 K	1 400 K	1 300 K	1 200 K	1 100 K	1 000 K	900 K	800 K	700 K	600 K	500 K	400 K	300 K
(12 0 12 0)	17	10	11	10	8	11	14	10	13	15	16	19	15	17	15	19
(12 2 8 2)	1	2	4	0	1	2	3	3	2	1	1	2	3	2	2	2
(13 1 10 2)	3	4	5	0	0	3	4	1	1	2	0	0	1	3	1	2
(13 3 6 4)	2	0	4	0	0	0	1	3	0	2	0	0	1	1	2	5
(14 2 8 4)	5	1	2	0	0	2	5	3	0	0	1	0	1	1	0	3
(14 0 12 2)	0	0	0	0	1	1	3	5	1	0	2	1	2	3	2	4
(15 0 12 3)	1	0	1	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0
(16 0 12 4)	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	1	1	1	1

表 7 Ag₆Cu₄ 原子多面体数与温度的关系(2 × 10¹⁴ K/s)

Table 7 Relation of number of various cluster polyhedron types with temperature in Ag₆Cu₄(2 × 10¹⁴ K/s)

Polyhedral type	Number of corresponding atomic polyhedra																
	1 800 K	1 700 K	1 600 K	1 500 K	1 400 K	1 300 K	1 200 K	1 100 K	1 000 K	900 K	800 K	700 K	600 K	500 K	400 K	300 K	
(12 0 12 0)	17	18	16	12	13	10	12	21	22	17	17	14	21	15	17	17	
(12 2 8 2)	1	5	1	3	3	2	2	1	7	3	2	2	8	4	4	5	
(13 1 10 2)	3	4	1	2	0	1	0	7	3	5	1	1	3	3	2	2	
(13 3 6 4)	2	3	2	0	2	1	1	6	2	4	4	1	0	2	6	1	
(14 2 8 4)	5	1	2	2	1	2	0	2	1	2	1	2	2	0	2	2	
(14 0 12 2)	0	0	1	1	0	1	1	1	2	1	2	2	0	0	0	0	
(15 0 12 3)	1	0	2	0	0	1	0	0	0	1	1	0	5	2	2	2	
(16 0 12 4)	1	0	0	0	1	1	1	0	1	1	1	1	0	0	1	0	

表 8 Ag₆Cu₄ 二十面体中心原子的分布(300 K)

Table 8 Center atom of icosahedra in Ag₆Cu₄(300 K)

Atom	2 × 10 ¹² K/s	6 × 10 ¹³ K/s	2 × 10 ¹⁴ K/s
Cu	13	19	16
Ag	2	0	1

表 9 Ag₆Cu₄ 二十面体壳层原子的分布(300 K)

Table 9 Shell atom of icosahedra in Ag₆Cu₄(300 K)

Atom	2 × 10 ¹² K/s	6 × 10 ¹³ K/s	2 × 10 ¹⁴ K/s
Cu	70	94	79
Ag	110	134	125

两类原子在二十面体中占有位置的进一步讨论。可见：尺寸较小的 Cu 原子往往占据中心位置；而壳层位置的占有则与原子的相对数目有关，这里是尺寸较大的 Ag 原子更多地出现在壳层位置。由于小原子在中心，二十面体结构因为畸变小而更稳定。

2.2 结构模型

随机密堆模型中原子分布主要构成 5 种有一定形状的 Bernal^[12] 多面体。二元系中较小的原子一般位于较大多面体的间隙之中。而模拟计算给出的结果是：系统除大量的二十面体外还存在由不同数量的 1441、1551 和 1661 键混合组成的各种原子多面体结构。由于它们是以二十面体为基本生长模式，所以可称之为二十面体系多面体模型，(12 0 12 0)、(12 2 8 2)、(13 1 10 2)、(13 3 6 4)、(14 2 8 4)、(15 0 12 3) 是其主要形式。Ag₆Cu₄ 二十面体系主要多面体模型如图 1 所示。

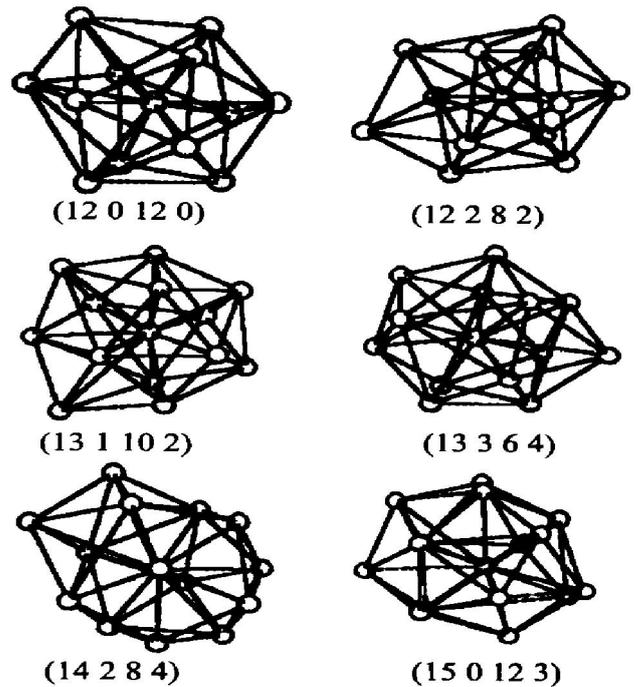


图 1 Ag₆Cu₄ 二十面体系多面体模型

Fig. 1 Icosahedral polyhedron types in Ag₆Cu₄

3 结论

1) 在给定的 3 种冷却速率下，通过键型分析得出 Ag₆Cu₄ 总是形成非晶体。在非晶态合金的形成和稳定性中起关键作用的是原子的二十面体结构。

2) Ag₆Cu₄ 液态系统所产生的大量的以二十面体为主的多面体结构，其原子分布往往是小原子在中心、大原子在壳层，因而结构畸变小，较为稳定。在动力学上的阻滞延迟了晶体的生长，从而最终形成了非晶态。

3) 贵金属二元系非晶态的微观结构不能采用

随机密堆模型的 Bernal 多面体模型, 应采用二十面体系多面体模型。

REFERENCES

- [1] Takayama S. Glass formation and stability[J]. *Journal Materials Science*, 1976, 11: 164 - 185.
- [2] Honeycutt J D, Andersen H C. Molecular-dynamics study of melting and freezing of small lennard-jones clusters[J]. *J Phys Chem*, 1987, 91: 4950 - 4963.
- [3] ZHENG Cai-xing, LIU Rang-su, DONG Ke-jun, et al. Simulation study on transition mechanisms of microstructures during forming processes of amorphous metals[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2001, 11(1): 35 - 39.
- [4] 郑采星, 刘让苏, 董科军, 等. 液态金属大系统急冷过程中微结构转变机制的模拟研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2001, 30(2): 89 - 92.
ZHENG Cai-xing, LIU Rang-su, DONG Ke-jun, et al. Simulation study on transition mechanism of microstructures during forming processes of amorphous metals[J]. *Rare Metals Material and Engineering*, 2001, 30(2): 89 - 92.
- [5] 郑采星, 刘让苏, 董科军, 等. 非晶态金属形成过程中原子团结构转变特性的模拟研究[J]. *中国科学(A 辑)*, 2001, 30(8): 754 - 760.
ZHENG Cai-xing, LIU Rang-su, DONG Ke-jun, et al. Simulation study on the formation and transition features of cluster structures during rapid cooling processes of liquid metals[J]. *Science in China (Series A)*, 2001, 31(8): 754 - 760.
- [6] 郑采星, 刘让苏, 董科军, 等. 非晶态金属 Al 中微团簇多面体结构及其演变规律的模拟研究[J]. *原子与分子物理学报*, 2002, 19(1): 59 - 64.
ZHENG Cai-xing, LIU Rang-su, DONG Ke-jun, et al. A simulation study on configurations and transforming rules of cluster polyhedra in amorphous metal Al[J]. *Chinese Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2002, 19(1): 59 - 64.
- [7] ZHENG Cai-xing, LIU Rang-su, DONG Ke-jun, et al. Simulation study on the formation and transition properties of cluster structures in liquid metals during rapid cooling processes[J]. *Science in China*, 2002, 45(2): 233 - 240.
- [8] LIU Rang-su, DONG Ke-jun, LI Ji-yong, et al. Molecular dynamics simulation of microstructure transitions in a large-scale liquid metal Al system during rapid cooling processes[J]. *Chinese Physics Letters*, 2002, 19(8): 1144 - 1147.
- [9] LIU Rang-su, LIU Hai-rong, ZHENG Cai-xing, et al. Microstructure transition of liquid metal Al during heating and cooling processes[J]. *Chinese Physics Letters*, 2001, 18(10): 1383 - 1385.
- [10] Sutton A P, Chen J. Long-range Finnis-Sinclair potentials[J]. *Philos Mag Lett*, 1990, 61(3): 139 - 146.
- [11] Yue Qi, Tahir Cagin, Yoshitaka, et al. Molecular-dynamics simulations of glass formation and crystallization in binary liquid metals: Cu-Ag and Cu-Ni[J]. *Physical Review B*, 1999, 59(2): 3527 - 3533.
- [12] Buckel W. Steeb S, Warlimont H. *Rapidly Quenched Metals*[M]. Amsterdam: Elsevier Sci Pub B, V, 1985. 275 - 276.

Molecular dynamics simulation of amorphous formation during solidification processes of liquid metal Ag_6Cu_4

ZHENG Cai-xing, LIU Rang-su, PENG Ping

(Department of Physics, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: A molecular dynamics (MD) simulation study on the solidification processes of liquid metal Ag_6Cu_4 was performed by using quantum Sutton-Chen many-body potential. It is demonstrated that in the range of cooling rate of $2 \times 10^{12} - 2 \times 10^{14}$ K/s, the Ag_6Cu_4 always forms amorphous state, and the icosahedral structures play a critical role in the formation and stability of amorphous alloys. In addition, the bond-type index and polyhedron cluster-type index methods were used to analyze the transformation of microstructures, thus the solidification processes and the configuration characteristic of amorphous metals can be understood deeply.

Key words: solidification processes; model of amorphous microstructure; molecular dynamics; computer simulation

(编辑 袁赛前)